

DERWENT-ACC-NO: **2003-546381**

DERWENT-WEEK: 200528

COPYRIGHT 2007 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Cerium ion activated lanthanum silicon-nitride
fluorescent material production, for use in fluorescent
display tube, comprises solid solution substitution to
lanthanum ion site

PATENT-ASSIGNEE: DOKURITSU GYOSEI HOJIN BUSSHITSU ZAIRYO[DOKUN]

PRIORITY-DATA: 2001JP-0288156 (September 21, 2001)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 3643868 B2	April 27, 2005	N/A	007	C09K 011/79
JP 2003096446 A	April 3, 2003	N/A	005	C09K 011/79

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 3643868B2	N/A	2001JP-0288156	September 21, 2001
JP 3643868B2	Previous Publ.	JP2003096446	N/A
JP2003096446A	N/A	2001JP-0288156	September 21, 2001

INT-CL (IPC): C09K011/79

ABSTRACTED-PUB-NO: JP2003096446A ✓

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - A cerium ion activated lanthanum silicon-nitride fluorescent material is obtained by solid solution substitution to the lanthanum ion site.

DETAILED DESCRIPTION - A cerium ion activated lanthanum silicon-nitride fluorescent material is obtained by activating cerium ions by solid solution substitution to the lanthanum ion site and is shown by formula $\text{La}_{1-x}\text{Si}_3\text{N}_5:\text{xCe}$. The activation amount x is greater than 0 and less than 1.

USE - Used in e.g. fluorescent display tubes, vacuum fluorescent displays and field emission displays.

ADVANTAGE - The fluorescent material has favorable blue chromaticity value and good thermal stability, mechanical capability and chemical sterility.

DESCRIPTION OF DRAWING(S) - The figure shows $\text{La}_{0.7}\text{Si}_3\text{N}_5:0.3\text{Ce}$ excitation and the light emission spectrum. (Drawing includes non-English language text).

CHOSEN-DRAWING: Dwg.1a,

TITLE-TERMS: CERIUM ION ACTIVATE LANTHANUM SILICON NITRIDE FLUORESCENT MATERIAL
PRODUCE FLUORESCENT DISPLAY TUBE COMPRISE SOLID SOLUTION SUBSTITUTE
LANTHANUM ION SITE

DERWENT-CLASS: L03 V05

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-96446

(P2003-96446A)

(43)公開日 平成15年4月3日(2003.4.3)

(51)Int.Cl.⁷
C 0 9 K 11/79識別記号
C Q KF I
C 0 9 K 11/79テームト* (参考)
C Q K 4 H 0 0 1

審査請求 有 請求項の数4 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願2001-288156(P2001-288156)

(22)出願日 平成13年9月21日(2001.9.21)

特許法第30条第1項適用申請有り 2001年3月21日 社
団法人日本セラミックス協会発行の「2001年年会講演予
稿集」に発表

(71)出願人 301023238

独立行政法人物質・材料研究機構

茨城県つくば市千現一丁目2番1号

(72)発明者 三友 護

茨城県つくば市千現1丁目2番1号 独立
行政法人物質・材料研究機構内

(72)発明者 遠藤 忠

宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉07 東北大
学大学院工学研究科内

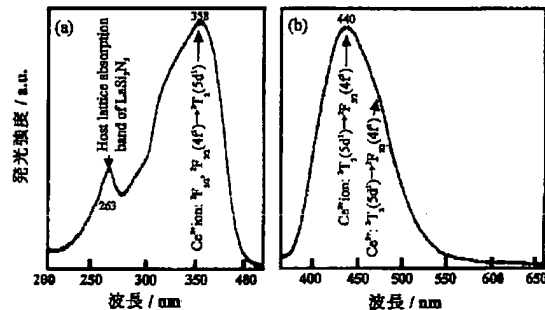
(72)発明者 上田 恭太

宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉07 東北大
学大学院工学研究科内

Fターム(参考) 4H001 CA04 XA07 XA14 XA57 YA58

(54)【発明の名称】 セリウムイオンの付活したランタン窒化ケイ素蛍光体

(57)【要約】

【課題】 青色の色度値を満足し、熱的安定性、機械的
性質、さらに化学安定性に優れ、厳しい環境下での使用
も可能な、VFDやFEDなどへの適用が期待されるセリウム
イオンの付活したランタン窒化ケイ素蛍光体を提供す
る。【解決手段】 一般式 $\text{La}_{1-x}\text{Si}_3\text{N}_6:x\text{Ce}$ (付活量 x は、 $0 < x < 1$)
で示され、ランタンイオンサイトに固溶置換により
セリウムイオンが付活している。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式 $\text{La}_{1-x}\text{Si}_3\text{N}_5:x\text{Ce}$ （付活量 x は、 $0 < x < 1$ ）で示され、ランタンイオンサイトに固溶置換によりセリウムイオンが付活したことを特徴とするセリウムイオンの付活したランタン窒化ケイ素蛍光体。

【請求項2】 付活量 x が $0.1 < x < 0.5$ であり、紫外線励起蛍光体である請求項1記載のセリウムイオンの付活したランタン窒化ケイ素蛍光体。

【請求項3】 付活量 x が $0.0 < x < 0.2$ であり、電子線励起蛍光体である請求項1記載のセリウムイオンの付活したランタン窒化ケイ素蛍光体。

【請求項4】 青色発光を示す請求項1乃至3いずれかに記載のセリウムイオンの付活したランタン窒化ケイ素蛍光体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この出願の発明は、セリウムイオンの付活したランタン窒化ケイ素蛍光体に関するものである。さらに詳しくは、この出願の発明は、青色の色度値を満足し、熱的安定性、機械的性質、さらに化学安定性に優れ、厳しい環境下での使用も可能な、蛍光表示管(VFD: Vacuum Fluorescent Display)やフィールドエミッションディスプレイ(FED: Field Emission Display)などへの適用が期待されるセリウムイオンの付活したランタン窒化ケイ素蛍光体である。

【0002】

【従来の技術とその課題】三価のセリウムイオンを、ケイ酸塩、リン酸塩、さらにアルミン酸塩を母体材料として付活させた蛍光体が広く知られている。付活したセリウムイオンは、 $5d \rightarrow 4f$ の遷移に基づく発光を近紫外～青色の可視光領域にわたって示す。

【0003】近年、一般式 $\text{M}\text{Ga}_2\text{S}_4$ ($\text{M}=\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba}$):Ceで示されるチオガレートにセリウムイオンを付活した青色発光蛍光体が、蛍光表示管(VFD)、エレクトロルミネセンス(ELD)、エミッションディスプレイ(FED)などの蛍光体として適用が期待され、盛んに研究されている。

【0004】しかしながら、この硫化物系蛍光体は、電子線により励起させると分散飛散しやすいため、分解物が、電子線を放出する熱フィラメントを著しく劣化させるという欠点を有し、ディスプレイへの適用が困難とされている。

【0005】そこで、 ZnGaO_4 に活路を見出そうと検討が加えられているが、十分満足な発光強度、色度値、及び寿命特性を示すものは未だ得られていない。最近、 $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$ についても検討が行われ始めたが、今のところ、輝度、色度値、及び寿命特性は十分ではない。

【0006】一方、ケイ酸塩鉱物やアパタイトと類似する構造を有するY-Si-O-N系酸窒化ケイ素にセリウムイオンを付活した蛍光体が、J.W.H. van Krevelらにより報告されている(J.W.H. van Krevel et al. 「Long wave-

length Ce^{3+} emission in Y-Si-O-N materials」, J. Alloys and Compounds, 268, 272-277(1998))。この文献において、窒素(N)若しくは SiO_4-xN_x 四面体が連結した母体結晶がセリウムイオンの発光特性に及ぼす効果が検討され、 $\text{Y}_5(\text{SiO}_4)_3\text{N}$, $\text{Y}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$, YSiO_2N , 及び $\text{Y}_2\text{Si}_3\text{O}_3\text{N}_4$ の四つの酸窒化ケイ素蛍光体におけるセリウムイオンの発光ピーク波長が、それら蛍光体と類似する結晶構造を有する酸化物蛍光体で観測される発光ピーク波長よりも、母結晶の共有結合の増大により長波長側に位置するとの結論が出されている。このような効果は、一般に、ネフェルクス効果(nephelauxetic effect)として知られている。

【0007】また、窒化物蛍光体については、たとえば、ドイツ特許第789,890号公報にマンガン活性窒化アルミニウムが、また、文献「Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Master」17(8), 1431-5 (1981)に、希土類元素により活性化したマグネシウム窒化ケイ素(MgSiN_2)が記載されている。最近では、歪んだワルツ型構造を有する ZnSiN_2 にMnを付活した赤色蛍光体(T. Endo et al. 「High pressure synthesis of "periodic compound" and its optical and electrical properties」, In T. Tsuruta, M. Doyama and Seno (Editors), New Functionality Materials, Volume C, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, pp. 107-112(1993))や、 CaSiN_2 にEuを付活した赤色蛍光体(S. S. Lee et al. 「Photoluminescence and Electroluminescence Characteristic of $\text{CaSiN}_2:\text{Eu}$ 」, Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng., 3241, 75-83(1997))、さらに、 $\text{Ba}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ にEuを付活した赤色蛍光体(H. A. Hoppe et al. 「Luminescence in Eu^{2+} -doped $\text{Ba}_2\text{Si}_5\text{N}_8$: fluorescence, thermoluminescence, and upconversion」, J. Phys. Chem. Solids, 61, 2001-2006(2000))などが報告されている。

【0008】しかしながら、セリウムイオンを付活した窒化物蛍光体は、これまでに報告されていない。電子情報社会の進む中、マン・マシンインターフェースとしてフラットパネルディスプレイの機能性向上への要求は高まっている。特にLC(Liquid Crystal Display)は、ここ10年の間にコストパフォーマンスが飛躍的に向上し、他のディスプレイの追従を許さないほどの圧倒的な地位を確立してきている。一方、LCと競合しない大画面化においては、プラズマ・ディスプレイ(PDP: Plasma Display Panel)が、また、省電力高精細においては、前述のVFDやFEDの開発が進められている。VFDやFEDは、自発光、視認性、高速応答性、耐環境性において利点を有し、低消費電力の担い手として、フラットパネルディスプレイをはじめ、FA(Factory Automation)、医療などの高度の信頼性が要求される分野や車載用への適用が期待されている。

【0009】この出願の発明は、以上の通りの事情に鑑みてなされたものであり、青色の色度値を満足し、熱的

安定性、機械的性質、さらに化学安定性に優れ、厳しい環境下での使用も可能な、VFD やFEDなどへの適用が期待されるセリウムイオンの付活したランタン窒化ケイ素蛍光体を提供することを解決すべき課題としている。

【0010】

【課題を解決するための手段】この出願の発明者らは、前述の酸窒化ケイ素($\text{Y}_5(\text{SiO}_4)_3\text{N}$, $\text{Y}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$, YSiO_2N , 及び $\text{Y}_2\text{Si}_3\text{O}_3\text{N}_4$)に三価のセリウムイオンを付活した蛍光体が示す発光ピーク波長が、それら蛍光体と類似する結晶構造を有する酸化物蛍光体で観測される発光ピーク波長よりも、母結晶の共有結合の増大により長波長側に位置することに着目し、熱的安定性及び化学安定性に優れたランタン窒化ケイ素(LaSi_3N_5)を母体材料に選定し、これに三価のセリウムイオンを付活することにより、青色蛍光体の合成が実現され、その発光が、VFD やFEDなどに必要とされる青色の色度値を満足することを見出し、この出願の発明を完成したのである。

【0011】すなわち、この出願の発明は、前述の課題を解決するものとして、一般式 $\text{La}_{1-x}\text{Si}_3\text{N}_5:x\text{Ce}$ (付活量 x は、 $0 < x < 1$)で示され、ランタンイオンサイトに固溶置換によりセリウムイオンが付活したことを特徴とするセリウムイオンの付活したランタン窒化ケイ素蛍光体(請求項1)を提供する。

【0012】またこの出願の発明は、付活量 x が $0.1 < x < 0.5$ であり、紫外線励起蛍光体であること(請求項2)、付活量 x が $0.0 < x < 0.2$ であり、電子線励起蛍光体であること(請求項3)、青色発光を示すこと(請求項4)をそれぞれ一態様として提供する。

【0013】以下、実施例を示しつつ、この出願の発明のセリウムイオンの付活したランタン窒化ケイ素蛍光体についてさらに詳しく説明する。

【0014】

【発明の実施の形態】ランタン窒化ケイ素(LaSi_3N_5)は、熱的安定性に優れ、蛍光体の発光過程における熱的緩和現象が抑えられる。したがって、励起エネルギーが失われにくく、温度上昇にともなう発光強度の減少率が小さくなる。このため、この出願の発明のセリウムイオンの付活したランタン窒化ケイ素蛍光体が使用される温度領域が、これまでの蛍光体と比べて幅広くなる。また、ランタン窒化ケイ素(LaSi_3N_5)は、化学安定性が良好であり、耐光性にも優れる。

【0015】この出願の発明のセリウムイオンの付活したランタン窒化ケイ素蛍光体は、後述する実施例に示すように、反応焼結炉を用い、10気圧の窒素雰囲気下において1900℃、2時間の条件で合成することができる。

【0016】

【実施例】(実施例1) LaN , CeN , 及び Si_3N_4 を原料粉末とし、モル比で $\text{LaN}:\text{CeN}:\text{Si}_3\text{N}_4=0.7:0.3:1.0$ となるように各原料粉末を秤量し、これら原料粉末を乳鉢を用いて、アルゴンガス雰囲気としたグローボックス内で混合

した。得られた混合粉末をペレットに成形後、反応焼結炉を用いて10気圧の窒素雰囲気下において1900℃、2時間の条件で $\text{La}_{0.7}\text{Si}_3\text{N}_5:0.3\text{Ce}$ を合成した。

【0017】図1(a)(b)は、それぞれ、 $\text{La}_{0.7}\text{Si}_3\text{N}_5:0.3\text{Ce}$ の励起(a)、発光(b)スペクトルを示した図である。

【0018】図1(b)から確認されるように、 $\text{La}_{0.7}\text{Si}_3\text{N}_5:0.3\text{Ce}$ では、358nmの紫外線照射下で440nm、470nmにおいて青色発光が観察された。一般に、 Ce^{3+} イオンは、(5d)励起状態から(4f)基底状態へのf-d遷移に基づく発光を示す。このことから、観察された青色発光は、 Ce^{3+} イオンの $^2\text{T}_2(5d^1) \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}(4f^1)$ と、 $^2\text{T}_2(5d^1) \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}(4f^1)$ の遷移に帰属すると考えられる。すなわち、 $\text{La}_{0.7}\text{Si}_3\text{N}_5:0.3\text{Ce}$ の Ce^{3+} イオンに配位している9個のN原子が Ce^{3+} イオンに対して立方結晶場を作ると仮定すると、 Ce^{3+} イオンの5d軌道エネルギーは ^2E と $^2\text{T}_2$ に分裂し、さらに、スピナー軌道相互作用によりエネルギー準位の低い $^2\text{T}_2$ は T_7 と T_8 に分裂する。4f軌道エネルギーは、スピナー軌道相互作用により $^2\text{F}_{5/2}$ と $^2\text{F}_{7/2}$ に分裂する。

【0019】また、 $\text{La}_{0.7}\text{Si}_3\text{N}_5:0.3\text{Ce}$ では、図1(a)から確認されるように、励起スペクトルに三つのピークが観察された。この内の263nmのピークは、母体材料である LaSi_3N_5 を励起したピークに帰属し、他方の315nmのシヨルダピークと358nmのピークは、 Ce^{3+} の $^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{T}_2$ と $^2\text{F}_{7/2} \rightarrow ^2\text{T}_2$ にそれぞれ帰属する。

【0020】以上から $\text{La}_{0.7}\text{Si}_3\text{N}_5:0.3\text{Ce}$ は、紫外線励起蛍光体であり、青色発光蛍光体であると理解される。

(実施例2)

LaN , CeN , 及び Si_3N_4 を原料粉末とし、モル比で、

[1] $\text{LaN}:\text{CeN}:\text{Si}_3\text{N}_4=0.9:0.1:1.0$

[2] $\text{LaN}:\text{CeN}:\text{Si}_3\text{N}_4=0.7:0.3:1.0$

[3] $\text{LaN}:\text{CeN}:\text{Si}_3\text{N}_4=0.5:0.5:1.0$

[4] $\text{LaN}:\text{CeN}:\text{Si}_3\text{N}_4=0.0:1.0:1.0$

となるように各原料粉末を秤量し、これら原料粉末を乳鉢を用いて、アルゴンガス雰囲気としたグローボックス内で混合した。得られた混合粉末をペレットに成形後、反応焼結炉を用いて10気圧の窒素雰囲気下において1900℃、2時間の条件で $\text{La}_{1-x}\text{Si}_3\text{N}_5:x\text{Ce}$ ($x=0.1, 0.3, 0.5, 1.0$)を合成した。

【0021】各合成試料について観察された励起・発光スペクトルは、発光強度を除いて実施例1で得られた $\text{La}_{0.7}\text{Si}_3\text{N}_5:0.3\text{Ce}$ の励起・発光スペクトルと一致した。青色発光強度は、 LaSi_3N_5 における La^{3+} サイトに固溶置換により付活する Ce^{3+} イオンの割合により変化した。

【0022】図2は、 La^{3+} サイトに固溶置換により付活する Ce^{3+} イオンの割合による Ce^{3+} イオンが示す $^2\text{T}_2(5d^1) \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}(4f^1)$ (440nmにおける)に帰属する青色発光強度を示したグラフである。

【0023】図2から確認されるように、青色発光強度は、付活する Ce^{3+} イオンの割合 x が0.3になるまで増加し、0.3を超えると、濃度消光により青色発光強度が低

下する。この結果から、紫外線励起蛍光体とするには、 $\text{La}_{1-x}\text{Si}_3\text{N}_5:x\text{Ce}$ において $0.1 < x < 0.5$ が適当であると理解される。

(実施例3) LaN 、 CeN 、及び Si_3N_4 を原料粉末とし、モル比で、

- [1] $\text{LaN}:\text{CeN}:\text{Si}_3\text{N}_4=0.4:0.6:1.0$
- [2] $\text{LaN}:\text{CeN}:\text{Si}_3\text{N}_4=0.5:0.5:1.0$
- [3] $\text{LaN}:\text{CeN}:\text{Si}_3\text{N}_4=0.6:0.4:1.0$
- [4] $\text{LaN}:\text{CeN}:\text{Si}_3\text{N}_4=0.7:0.3:1.0$
- [5] $\text{LaN}:\text{CeN}:\text{Si}_3\text{N}_4=0.8:0.2:1.0$
- [6] $\text{LaN}:\text{CeN}:\text{Si}_3\text{N}_4=0.9:0.1:1.0$

となるように各原料粉末を秤量し、これら原料粉末を乳鉢を用いて、アルゴンガス雰囲気としたグローボックス内で混合した。得られた混合粉末をペレットに成形後、反応焼結炉を用いて10気圧の窒素雰囲気下において1900℃、2時間の条件で $\text{La}_{1-x}\text{Si}_3\text{N}_5:x\text{Ce}$ ($x=0.6, 0.5, 0.4, 0.3, 0.2, 0.1$)を合成した。

【0024】図3は、得られた合成試料を室温において加速電圧5keVの電子線により励起して得たカソードルミネッセンススペクトルを示した図である。

【0025】この図3から確認されるように、付活する Ce^{3+} の割合 x が0.6から0.1へと減少するのに反してカソードルミネッセンス強度は増大した。この結果から、VEDやFEDなどに適用可能な電子線励起蛍光体とするには、 $\text{La}_{1-x}\text{Si}_3\text{N}_5:x\text{Ce}$ において $0.0 < x < 0.2$ が適当であると理解される。

【0026】また、図3に示したカソードルミネッセンススペクトルには、図1(b)と若干異なり、 $^2\text{T}_2(5\text{d}^1) \rightarrow ^2\text{F}_5/2$

$5/2\text{T}_7(4\text{f}^1)$ 、 $^2\text{T}_2(5\text{d}^1) \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}\text{T}_8(4\text{f}^1)$ 、及び $^2\text{T}_2(5\text{d}^1) \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}(4\text{f}^1)$ の三つの遷移に帰属すると考えられる発光が観察される。これは、付活する Ce^{3+} の割合が変化することにもない、 Ce^{3+} イオン周りの配位環境が変わり、 $^2\text{T}_2(5\text{d}^1) \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}\text{T}_7(4\text{f}^1)$ 及び $^2\text{T}_2(5\text{d}^1) \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}\text{T}_8(4\text{f}^1)$ の遷移に帰属する Ce^{3+} イオンの発光強度が変化したためと考えられる。

【0027】もちろん、この出願の発明は、以上の実施形態及び実施例によって限定されるものではない。 $\text{La}_{1-x}\text{Si}_3\text{N}_5:x\text{Ce}$ の合成方法、合成条件などの細部については様々な態様が可能であることはいうまでもない。

【0028】

【発明の効果】以上詳しく説明した通り、この出願の発明によって、青色の色度値を満足し、熱的安定性、機械的性質、さらに化学安定性に優れ、厳しい環境下での使用も可能な、VEDやFEDなどへの適用が期待されるセリウムイオンの付活したランタン窒化ケイ素蛍光体が提供される。

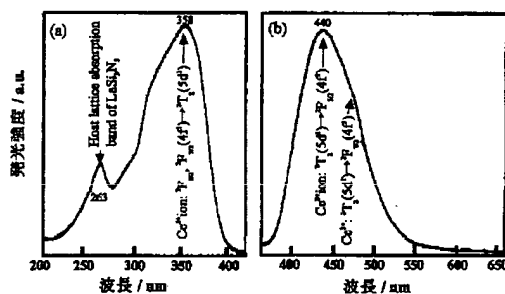
【図面の簡単な説明】

【図1】(a)(b)は、それぞれ、 $\text{La}_{0.7}\text{Si}_3\text{N}_5:0.3\text{Ce}$ の励起(a)、発光(b)スペクトルを示した図である。

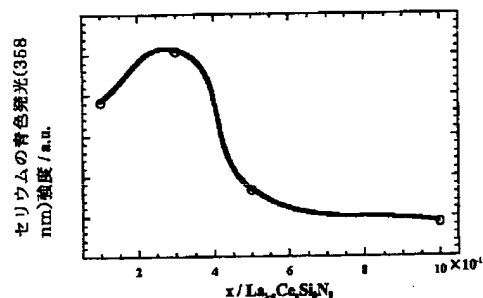
【図2】 La^{3+} サイトに固溶置換により付活する Ce^{3+} イオンの割合による Ce^{3+} イオンが示す $^2\text{T}_2(5\text{d}^1) \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}(4\text{f}^1)$ (440nmにおける)に帰属する青色発光強度を示したグラフである。

【図3】実施例3で得られた合成試料を室温において加速電圧5keVの電子線により励起して得たカソードルミネッセンススペクトルを示した図である。

【図1】



【図2】



【図3】

